

LECTURE NOTES: Chapter 4
Biological Thermodynamics by Donald T.
Haynie, 5p B-kurs

Per-Olof Westlund
Biophysical Chemistry

November 13, 2002

Contents

1	A.Introduktion	2
1.1	Hur kommer man till att Gibbs fria energi beror av T och p: $\Delta G(T, p) = V\Delta p - S\Delta T$	3
2	B. Jämvikt	3
2.1	Vad är en dynamisk jämvikt?	4
2.2	C. Reversibla processer	4
3	D. Fasövergångar	5
4	E.Kemiska potentialen och Vattenlösningar	6
4.1	Definition av kemiska potentialen	6
4.1.1	Ämnen rör sig nerför sin kemiska potential	7
5	F.Kokpunktsförhöjning och fryspunktsnedsättning	7
5.1	Härledning av kokpunktsförhöjning	7
5.2	kokpunktsförhöjning	8
5.3	fryspunktssänkning	8
6	Reversibla processer	9
7	G. Joniska lösningar	9
7.1	Joner i vatten uppträder som hydratiserade joner	9
7.2	Standardtillstånd i elektrolyter	10

7.3	Jonaktiviteter	10
7.4	Jonstyrka	10
7.5	Debye-Huckel teorin	10
8	H. Jämviktskonstanten	11
8.1	EXEMPEL 1	12
8.2	EXEMPEL 2	12
8.3	aA+bB = cC+dD	12
8.3.1		13
9	I. Standardtillstånd	13
10	J. Temperaturberoendet hos K	14
11	Syra och baser	14
12	Kemisk koppling	14
12.1	EXEMEL	15
13	Redox reaktioner	15

1 A.Introduktion

Vi kan introducera entalpin resp reaktions entropin genom att definiera Gibbs fria energi $G(T,P)$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

vilket är en termodynamisk potential. Genom att beräkna en förändrings ΔG kan vi säga om förändringen sker *spontant* eller ej. Det finurliga med friaenergierna är att omgivningens entropiförändring har tagits med i beräkningen så villkoret att totala entropin $\Delta S_{univ} > 0$ vid spontana proceser blir uppfyllde genom att endast betrakta **systemets** termodynamiska storheter. Den fria-energin är den energi som är tillgänglig för arbete hos systemet. Vi ser i Tab.4.1 att de termodynamiska storheterna som beskriver den spontana reaktionen vid vattnets fryspunkt. Betrakta $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ fasövergången. $\Delta U, \Delta S$ och ΔH är alla negativa och ger därför inte den tydliga signal som $\Delta G > 0$ ger.

1. $\Delta G < 0$. Spontana process i riktning som den är skriven

2. $\Delta G = 0$ då har vi jämvikt
3. $\Delta G > 0$ reaktionen sker reaktionen i motsatt riktning som den är skriven

Baksidan av termodynamiken är att den behandlar makroskopiska system och därför inte förklarar varför t.ex ett protein veckar upp sig under det att en uppmätt entalpi bestäms. Förståelsen i hur det har skett tillhör den mikroskopiska beskrivningen och faller utanför termodynamikens domäner.

Det är viktigt att introducera språket om kemisk potential i analogi med mekanisk växelverkan och potentialen t.ex graviation eller den elektriska coulomb potentialen. Känner vi potentialen kan vi bestämma om systemet ändras eller förblir oförändrad. Vi kan således introducera krafter $F_x(T, p)$ analogt som $-d/dxG(T, P)$ av en termodynamisk potential G om man vill betrakta molekyler som rör sig i kemiska potentialer.

1.1 Hur kommer man till att Gibbs fria energi beror av T och p: $\Delta G(T, p) = V\Delta p - S\Delta T$

De variabler som är beroende vid introduktionen av Gibbs fria energi var p och T. Vi vet att $G = H - TS$ så för små förändringar av dessa storheter får vi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (2)$$

vidare hade vi att $H=(U+pV)$ så differentieras uttrycket så får vi

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p \quad (3)$$

vilket insatt ovan ger

$$\Delta G = (\Delta U + p\Delta V) + V\Delta p - T\Delta S - S\Delta T \quad (4)$$

Men $\Delta U(S, V) = T\Delta S - p\Delta V$ ger förenklingen vi söker

$$\Delta G = V\Delta p - S\Delta T \quad (5)$$

2 B. Jämvikt

Alla levande organismer är icke-jämvikts system. Det är klart att ett system som skall kunna svara på omgivningens påverkan, anpassa

sig till förändringar inte bör befinna sig i ett stabilt minima som gör att alla ändringar kostar massor av energi. Ett mindre stabilt tillstånd (metastabilt) kan bättre svara på förändringar i omgivningen. Hur kan vi förklara spontan processer som till exempel *reaktioner*, *kemisk jämvikt* eller *fasjämvikter*? Det mesta som sker i kemins värld sker vid konstant tryck och temperatur.

2.1 Vad är en dynamisk jämvikt?

Betrakta en enkel första ordningens reaktion.



reaktionen åt höger k_{AB} som således ändrar A:s koncentration

$$\frac{d[A](t)}{dt} = -k_{AB}[A](t) \quad (7)$$

Men det sker en reaktion åt andra hållet likaså enligt

$$\frac{d[B](t)}{dt} = -k_{BA}[B](t) \quad (8)$$

vi har totalt en rörelseekvation

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{AB} & k_{BA} \\ k_{AB} & -k_{BA} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \quad (9)$$

vid jämvikt förändras inte längre reaktantens eller produktens koncentrationer så tidsderivatorna är noll. Reaktionen åt "vänster" är lika med reaktionshastigheten åt "höger" $0 = -k_{AB}[A] + k_{BA}[B]$ eller

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} \equiv K \quad (10)$$

Om vi introducera medellivstiden i varje site $\tau_A = 1/k_{AB}$ och $\tau_B = 1/k_{BA}$ kan vi uttrycka hastighetskonstanten i termer av $\lambda = 1/\tau_A + 1/\tau_B$ eller $\lambda = k_{AB} + k_{BA}$ och hastighetskonstanterna kan uttryckas $k_{AB} = \lambda P_B$ samt $k_{BA} = \lambda P_A$ där $P_A = \frac{[A]}{[A]+[B]}$ och $P_B = \frac{[B]}{[A]+[B]}$

$$\frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{\lambda P_B}{\lambda P_A} \equiv K \quad (11)$$

2.2 C. Reversibla processer

Om vi har trycket p och temperaturen T konstant gäller att reversibla system karaktäriseras av att $\Delta G = 0$, vilket betyder att systemet är i ett extremvärde då det gäller gibbs fria energi. $\Delta G \neq 0$ är ett energetiskt mått på avvikelser från jämvikt.

3 D. Fasövergångar

Vi fasjämvikter skall kemiska potentialen vara lika för alla ämnen i de båda faserna som står i jämvikt. Exempel på fasjämvikter har vi redan nämnt: T.ex

- $folded\ protein \rightleftharpoons unfolded\ protein$
- Solid fas $H_2O(s) \rightleftharpoons$ Vätskefas $H_2O(l)$
- Lipider i membrandubbelskiktet (s) eller gel fas $\rightleftharpoons$ Lipider i membrandubbelskiktet (l) i flytande kristallin fas ¹

För två faser α och β i jämvikt så måste $G_\alpha = G_\beta$ dvs $\Delta G = 0$ eller att kemiska potentialen är lika för alla ämnen i jämvikt. I detta fall har vi ett rent ämne i två faser α och β . Vi har $G_\alpha = G_\beta$ eller

$$\bar{V}_\alpha dP - \bar{S}_\alpha dT = \bar{V}_\beta dP - \bar{S}_\beta dT \quad (12)$$

vilket kan skrivas

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} \quad (13)$$

Men fasövergångar är förknippade med en värme mängd som måste tillföras för att intermolekylära växelverkan skiljer sig mellan faserna, ΔH t.ex förångnings entalpi ΔH_{vap} då exempelvis vatten övergår från vätska till ånga. Smält entalpi $\Delta H_{melting}$ är den värmemängd som måste tillföras för att få en mol av ett ämne $A(s)$ i fast fas att övergå till $A(l)$ i vätskefas Dessa fasövergångar sker vid väldefinierade temperaturer, kokpunkten T_b respektive smältpunkten T_m så vi kan bestämma entropiförändringen vid dessa fasövergångar enligt

$$0 < \Delta S_{l \rightarrow g} = \Delta H_{vap}/T_b \quad (14)$$

¹påståendet i läroboken sid 84 " Biological membranes are highly heterogeneous: they are made of lipids, proteins and small amounts of carbohydrates, and melting occur over a range of temperatures, usually 10 -40 C, thus, biological membranes are in the gel phase in the living organism" är tveksam. Man anser allmänt att vid 37° C är de biologiska membranerna i den flytande kristallina fasen

och analogt för smält processen

$$0 < \Delta S_{s \rightarrow l} = \Delta H_{melting}/T_b \quad (15)$$

Följdaktligen är entropiändringen negativ för de omvända processerna; dvs ordningen ökar när man går från gas till vätska och från vätska till fast fas.

Utnyttjar vi dessa relationer kan vi skriva Eq(13)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta \bar{V}_{\alpha \rightarrow \beta} T} \quad (16)$$

4 E.Kemiska potentialen och Vattenlösningar

I flera resonemang har vi redan antagit att den aktiva koncentrationen (= aktiviteten) är ämnets koncentration, vilket är rätt i de flesta fall och generellt om lösningen är ideal. Aktiviteten hos ett ämne A kan skrivas $a_A = \gamma_A[A]$. Aktivitetskoefficienten γ_A ger ett mått på icke ideala effekter. Vi har idellösningar vid tillräckligt låg koncentration.

4.1 Definition av kemiska potentialen

Relationen mellan koncentrationen av substansen A och dess fria energi ges av den kemiska potentialen eller den partiella molära fria energin ($\bar{G}_A = \mu_A$, rent ämne) eller hur den fria energin G_A ändras med ändrad mängd A substans ($\Delta G_A/\Delta n_A$)

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(a_A) \quad (17)$$

Den kemiska potentialen är lika med standard kemiska potentialen när aktiviteten är =1. Vi ser också att den kemiska potentialen relativt standardvärdet (rent ämne) minskar när koncentrationen av A minskar. Följdaktligen strävar ett ämne A att röra sig mot en region där kemiska potentialen är lägre. Denna minskning av den kemiska potentialen är en entropisk effekt. En region med koncentrerad mängd av ämne A späds ut spontant om det finns utrymme i lösningen där A har lägre koncentration, dvs blandningsentropin ökar. Om vi betraktar en lösning A i jämvikt med sin gas vid olika koncentration så kan vi skriva A:s ångtryck $P_A = X_A P_{rent}$. För idella lösningar följer ett ämnets ångtryck proportionellt mot molfraktionen A: Denna lagbundenhet kallas Raoult's lag. Ex: Betrakta ett

system där man skiljer mellan två regioner α och β och där koncentrationen av A är olika. Kemiska potentialen i respektive region kan skrivas $\mu_\alpha + RT\ln[A]_\alpha$ och $\mu_\beta + RT\ln[A]_\beta$ och följaktligen är kemiska potentialens skillnad given av $\Delta\mu_A = RT\ln([A]_\beta/[A]_\alpha)$. $\Delta\mu_A < 0$ när det gäller att $[A]_\alpha > [A]_\beta$.

4.1.1 Ämnen rör sig nerför sin kemiska potential

Om vi nu betraktar lösningsmedlet som A och i en region som är rent ämne. Medan i den andra regionen har man blandat in ett ämne (B) så koncentrationen av A minskat. vi har då följande variant av kemiska potentialskillnaden mellan två regioner: $\Delta\mu_A = (\mu_A - \mu_A^0) = RT\ln([X]_A)$. Men $X_A = 1 - X_B$ så vi kan skriva $\Delta\mu_A = RT\ln(1 - [X]_B) \approx -RTX_B$. Hur kan vi nu uppskatta molfraktionen $X_B \approx n_B/n_A$ så $n_A = V_A/V_A^0$ medan $n_B = m_B/M_B$ vi får då

$$\Delta\mu_A \approx -RT \frac{m_B/M_B}{V_A/V_A^0} = -RTV_A^0 \frac{(m_B/V_A)}{M_B} \quad (18)$$

Där V_A^0 är lösningsmedlets molära volym, och M_B är det lösta ämnets molekylvikt, och koncentrationen av löst ämne är i gram per liter lösningsmedel. Kemiska potentialskillnaden mellan en lösning och det rena lösningsmedlet är negativ och proportionell mot koncentrationen av B och inverst förhållande till B:s molekylvikt.

5 F.Kokpunktsförhöjning och fryspunktsnedsättning

Varför tillsätter man salt vid kokning av ris? Inte är det för att höja kokpunkten vilket ibland har sagts. Effekten av sänkning av lösningsmedlets kemiska potential kan illustreras genom att plotta kemiska potentialens temperaturberoende för olika faser. Först skall vi härleda den formel som sedan skall användas för att bestämma effektens storlek.

5.1 Härledning av kokpunktsförhöjning

Kemiska potentialen för lösningsmedlet $\mu_1(T, P, x_1)$ vid temperaturen T och trycket P samt vid molfraktionen x ($[0,1]$) ges av

$$\mu_1(T, P, x_1) = \mu_1^0(T, P) + RT\ln(x_1) \quad (19)$$

med förändringen från rent 1 till molfraktionen X_1 av 1, så skillnaden mellan kemiska potentialen vid T ($\neq T^0$) är $\mu_1(T, P, x_1) - \mu_1^0(\text{rent 1})$

$$\Delta\mu_1/RT = \ln x_1 \quad (20)$$

för att finna variationen av $\Delta\mu_1/T$ kan vi utnyttja att $\Delta\bar{S}$ antas variera lite med T och att $\Delta\bar{H}/T$ variera enligt $-\Delta\bar{H}/T^2$ så får vi

$$-\Delta\bar{H}/RT^2 = (d(\ln x)/dx)(dx/dT) \quad (21)$$

som kan omarrangeras så

$$-1/R \int_{T^0}^{T_2} \Delta\bar{H}/T^2 dT = \int_1^{x_1} dx/x \quad (22)$$

där lösningen blir

$$(1/T_2 - 1/T^0) \frac{\bar{H}}{R} = \ln x_1 \quad (23)$$

och slutligen lite omarrangemang får vi

$$(T_2 - T^0) \approx \frac{R(T^0)^2}{\bar{H}} x_2 = \frac{R(T^0)^2}{\bar{H}} n_2/n_1 = \frac{R(T^0)^2}{\bar{H}} (M_1/1000) \cdot m_2 \quad (24)$$

där m_2 anger molaltieteten av ämne 2. Konstanten som innehåller smält eller förångnings entalpier kallas cyroskopisk konstant. Inför vi dessa konstanter har vi enkla relationer

5.2 kokpunktsförhöjning

$$\Delta T_B = K_b m_2 \quad (25)$$

5.3 fryspunktssänkning

$$\Delta T_f = K_f m_2 \quad (26)$$

EX. För vatten har vi $K_f = 1.86$ (KKg/mol) och $K_b = 0.51$ (KKg/mol). Om vi tillsätter 10 gr NaCl (10/58.5 mol) till en liter vatten (1 kg = 55.5 mol) så höjs kokpunkten ca 0.2 grader ($0.51 \cdot 2 \cdot 10/58.5 = 0.17$) motsvarande förändring av fryspunkten blir lite större ca 0.6 grader. Små effekter således. Tar man däremot med effekten av att lösa salt i vattnet,

salt som är 25 °C och att entalpin är positiv får man en effekt på ca 3 grader. Alltså är effekten av att kokandet verkar stanna av vid tillsats av salt endast en effekt av att tillsätta något som tar värme-dvs kyler ner vattnet lite- inte kokpunktsförhöjning som en koligativ egenskap.

6 Reversibla processer

Ändringen hos Gibbs fria energi $\Delta G(P, T) = \Delta H(P, T) - T\Delta S(P, T)$ har vi också att förändringen av Gibbs fria energi m.a.p. P och T ges av

$$dG(T, P) = VdP - SdT \quad (27)$$

Vid konstant T och P sker reversibla processen under det att $\Delta G=0$ man förblir i extremvärdet för Gibbs fria energi under hela processen. För reversibla processer är $\Delta S_{univ} = 0$ medan för irreversibla processer gäller att $\Delta S_{univ} > 0$

7 G. Joniska lösningar

Joner i lösning- elektrolyter är icke ideala lösningar där joner växelverkar med varandra genom Coulomb växelverkan

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1q_2}{r} \quad (28)$$

Dielektricitetskonstanten ϵ_r tar hän syn till lösningsmedlets polariserbarhet, och är =1 för vakuum medan i vatten där de elektrostatiska krafterna reduceras betydligt gäller att $\epsilon_r = 78$ Det skall jämföras med ett icke-polärt lösningsmedel som olja $\epsilon_r = 2 - 5$. Eftersom det är en kompromiss mellan entropi(oordning) och entalpi(ordning) när salt löser sig i ett lösningsmedel inser vi att vatten minskar betydelsen av entalpin till förmån för entropin.

7.1 Joner i vatten uppträder som hydratiserade joner

Joners mobilitet i vattenlösningar beror på jonens valens och storlek. En mindre jon som t.ex Li^+ polariserar vatten starkare och har därför ett fastare hydratiseringsskal och uppträder som en större jon än t.ex Cs^+ . Det är således storleken av den hydratiserade jonen som

avgör mobiliteten. Mobiliteten μ hos $Li^+ = 4.01 \cdot 10^{-8}(m/s)m/V$ som ska jämföras med Na^+ vilken är $5.19 \cdot 10^{-8}(m/s)m/V$ eller K^+ som är $7.62 \cdot 10^{-8}(m/s)m/V$. Allmänt kan man säga att envärda joners mobilitet är tämligen lika men att mobiliteten hos H^+ skiljer sig drastiskt ($36.30 \cdot 10^{-8}(m/s)m/V$) och för hydroxid jonen OH^- är mobiliteten $20.52 \cdot 10^{-8}(m/s)m/V$. Denna skillnad antar man beror på möjligheten att protonen H_3O^+ hoppar lätt tillett annat vatten: $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$ och $OH^- + H_2O \rightarrow H_2O + OH^-$

7.2 Standardtillstånd i elektrolyter

Standardtillsåndet för ett löst ämne B i ett lösningsmedel A baseras på Henry's lag. I gränsen för oändligt utspädning $X_B \rightarrow 0$ så går aktiviteten mot koncentrationen och aktivitetskoefficienten $\gamma_B \rightarrow 1$. Denna definition av standardtillstånd måste modifieras: Koncentrationen av joner anges oftast i molalitet (antal/kg lösningsmedel) och vi måste ta hänsyn till dissociation av elektrolyten. $NaCl$ ger två joner medan $BaCl_2$ ger tre joner. Den linjära Henrys lag för $NaCl$ blir fugacity $f_B = K_H m_B^2$ och generellt för ett salt som ger nu partiklar $f_B = K_H m_B^{\nu}$. Standardtillsåndet för elektrolyter är ett hypotetiskt tillstånd där det lösta ämnet har molaltiten $m_B=1$ och trycker $P^0=101.32kPa$ aktiviteten blir $a_B = \gamma_B(m_B/m^o)$

7.3 Jonaktiviteter

Betrakta $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ aktiviten hos katjonen beteckna a_+ meda för anjonen a_- så från $\mu = \mu_+ + \mu_-$ och $\mu = \mu^0 + RT \ln(a)$ ger $a = a_+ A_+$. Generellt för ett salt

$$A_K B_L \rightarrow K \cdot A^{\frac{L}{K}m^+} + L \cdot B^{m^-} \quad (29)$$

där det totala antalet joner är $K+L=N$ och vi kan skriva $a = a_+^K a_-^L$ så t.ex $La_2(SO_4)_3$ har $K = 2$, $L = 3$, $m = -2$ och följaktligen $3/2 \cdot 2 = 3$ för laddningen hos La . Det ger $a = a_{La}^2 a_{SO_4}^3$ vilket blir uttryckta i medelaktiviten $= a_{\mp}^5$.

7.4 Jonstyrka

EN viktig egenskap hos elektrolyter är *jonstyrkan* I som defineras

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (30)$$

Ex för 1 molal koncentration $La_2(SO_4)_3$ $I = \frac{1}{2}(2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2) = 15.0$

7.5 Debye-Huckel teorin

För en elektrolyt som är fullständigt dissocierad kan man skriva avvikelser från idealt, pga elektrostatisk växelverkan i termer av jonaktivitet.

$$\mu_j = RT \ln a_j - RT \ln c_j \equiv RT \ln \gamma_j \quad (31)$$

Exempel. Vi har en 0.5 M vattenlösning med KCl vid $25^\circ C$ med $\gamma_{\pm} = 0.901$. Vad blir den extra fria energin pga elektrostatisk växelverkan mellan jonerna i lösningen? Svar: $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$ och kemiska potentialskillnaden ges av $\Delta\mu = RT(\ln(\gamma_+) + \ln(\gamma_-)) = RT \ln(\gamma_+ \gamma_-) = 2RT \ln(\gamma_{\pm})$ vilket blir $= 2(8.314)(298) \ln(0.91) = -517 \text{ J/mol}$. Debye-Huckels gränslag för vatten vid 298 K, $\epsilon_r = 78.54$, densitet $\rho_o = 997 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ ger föraktivitets koefficienterna

$${}^{10}\log(\gamma_{\pm} = -0.509|z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (32)$$

8 H. Jämviktskonstanten

Vad säger termodynamiken om kemiska reaktioner? Vi har Gibbs fria energi per mol av A och B enligt

$$G_A = -S_A T + V_A P + \mu_A^0 + RT \ln[A] \quad (33)$$

och analogt för B

$$G_B = -S_B T + V_B P + \mu_B^0 + RT \ln[B] \quad (34)$$

Förändringen av Gibbs molära fria energi under förutsättningarna att T och P är konstant blir

$$\Delta G \equiv \Delta\mu = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln[B]/[A] \quad (35)$$

$-\Delta S dT = 0$ samt $\Delta V dP = 0$ enligt antagandet. Vi får således

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + RT \ln[B]/[A] \quad (36)$$

Vid jämvikt gäller att $\Delta\mu = 0$ så vi får $\Delta\mu^0 = -RT \ln[B]/[A]$ så kvoten $[B]/[A]$ kan skrivas som en konstant K Om vi inte har jämvikts koncentrationerna för A och B kallas kvoten Q

$$\Delta\mu = RT \ln(Q/K) \quad (37)$$

Vi ser att beroende på koncentrationen hos A resp B innan jämvikt ställt in sig har vi att Δmu är större eller mindre än 1.

- Om $Q > K$ så har vi $\Delta\mu = RT\ln[Q/K]$ således $\Delta\mu > 0$ reaktion "åt vänster" sker spontant. [A] är liten i förhållande till jämviktskoncentrationen av A
- Om $Q = K$ då har vi $\Delta\mu = 0$ och jämvikt
- Om $Q < K$ så gäller att $\Delta\mu = RT\ln[Q/K] < 0$ och reaktionen går spontant åt "höger"

8.1 EXEMPEL 1

Ett exempel är omvandling mellan två socker:



med $\Delta G^0 = -1.36 \log_{10} K = -1.74 \text{ kcal/mol}$. Vad är jämviktskonstanten?

Svar: $K = 10^{1.74/1.36} = 10^{1.28} = 19$ så vi har kvoten $[glucose 6-P]/[glucose 1-P]=19$

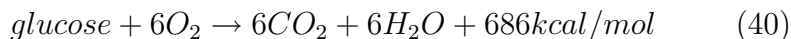
8.2 EXEMPEL 2



har $\Delta G = -7.3 \text{ kcal/mol}$. Vi kan således skriva $K = [ADP][P]/[ATP]$ eller $K = \exp(7.3 \cdot 4.18 \cdot 1000/RT)$.

8.3 $aA + bB = cC + dD$

Drivkraften ges av $cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$ Betrakta t.ex nedbrytningen av socker och frigörandet av energin



Låt oss sedan genomföra detta resonemang för en lite mer komplex reaktion genom att i detalj ange Gibbs fria energi (kemiska potential):

$$\Delta G(T, P) = -S(T, P)dT + V(T, P)dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (41)$$

När kemiska reaktioner behandlas kan vi i tället för mängden n_i introducera

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (42)$$

där ν_i är stökiometrisk tal medan ξ är reaktionsgraden. vi har således $dn_i = \nu_i d\xi$. Med dessa ändringar har vi istället

$$dG(T, P) = -S(T, P)dT + V(T, P)dP + \left\{ \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \right\} d\xi \quad (43)$$

Vid specifikt T och P och i jämvikt erhålles

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0 \quad (44)$$

vilket blir i termologin ovan

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0 \quad (45)$$

ty $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$.

8.3.1

Låt oss betrakta en formell reaktion enligt följande:



Vi kan skriva reaktionsen fria energiförändring

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B \quad (47)$$

men för respektive ämnes gibbs friaenergi har vi $G_X = G_X^0 + RT \ln[X]$
Genom att introducera det i ovan ekvation får vi

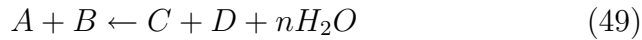
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} \right] \quad (48)$$

där vi utnyttjat $\Delta G^0 = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 = -RT \ln[K]$
vidare har vi reaktions kvoten Q definierad genom $Q = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$ så
vi kan direkt se om fria energin stödjer reaktion "åt vänster" eller
"åt höger" om reaktionskvoten Q är större eller mindre än jämvikts
konstanten K

- Om $Q > K$ så har vi $\Delta G = RT \ln[Q/K]$ således $\Delta G > 0$ reaktion "åt höger" sker inte spontant.
- Om $Q = K$ då har vi $\Delta G = 0$ och jämvikt
- Om $Q < K$ så gäller att $\Delta G = RT \ln[Q/K] < 0$ och reaktionen går åt "höger" sker spontant

9 I. Standardtillstånd

Biokemistens standardtillstånd (konstant T och P samt neutralt pH)
För vatten är standardtillståndet *rent vatten* $c=55.5$ M men $a=1$.
T=298K. H^+ jonens aktivitet är 1 vid pH=7. Om man tar samman detta och betraktar



får vi jämviktskonstanten medoch utan vatten

$$\begin{aligned} \Delta G^o &= -RT \ln(K_{eq}) = \\ -RT \ln([C][D][H_2O]/[A][B]) &= RT \ln(K') - nRT \ln[H_2O] \end{aligned} \quad (50)$$

det ger $\Delta G^{o'} = \Delta G^o + nRT \ln[H_2O]$

10 J. Temperaturberoendet hos K

Vi har att jämviktskonstanten ges av

$$\ln K_{eq} = -\Delta G^o / RT \equiv -(\Delta H^0 - T\Delta S^o) / RT \quad (51)$$

derriverar vi $\ln K_{eq}$ med avseende på T får vi $1/K_{eq} dK_{eq}/dT$ och hgra sida ger derrivatan dK_{eq}/dT kan evalueras då vi vet att $K_{eq}(T) = e^{\Delta G^o/RT}$ vilket ger $=(\Delta H^o/(T^2 R)) \cdot K_{eq}$

$$(\ln(K_{eq})/dT = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (52)$$

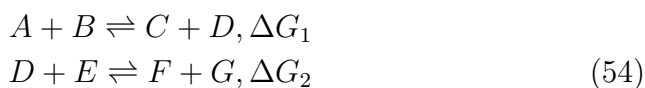
Denna relation kan integreras så

$$\Delta \ln(K_{eq}) = \frac{\Delta H^o}{R} \int_{T_1}^{T_2} 1/T^2 dT = -\frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (53)$$

11 Syra och baser

12 Kemisk koppling

Gibbs fria energi anger om en reaktion sker spontant eller ej. är ΔG_1 positivt sker inte reaktionen spontant. För att ändå få en reaktion med positivt ΔG kan den kopplas med reaktioner som har tillräckligt negativt ΔG_2 så att den fullständiga reaktionen har ett negativt ΔG som är negativt ($\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$)

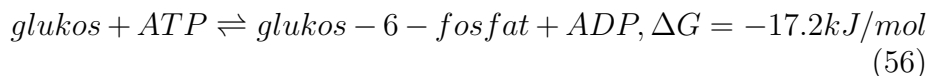


Vilket ger den totala reaktionen

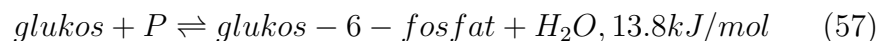


12.1 EXEMEL

Reaktionen med att göra energirika molekyler är viktiga för att lagra upp energi för kroppens alla reaktioner.



Men där ett steg är denna reaktion som inte är energetisk fördelaktig,



13 Redox reaktioner